

Partial Translation of Japanese Patent Application
Laid-open No. Sho 51-5213

SCOPE OF CLAIM FOR A PATENT

A method for producing a copper-carbon fiber composite material, comprising the steps of:

mixing copper powder or copper alloy powder with a binder with agitation to obtain slurry;

impregnating previously prepared carbon fiber with the slurry; and thereafter,

pressure-sintering the carbon fiber impregnated with the slurry or dissolving and solidifying the carbon fiber impregnated with the slurry.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for producing a copper alloy-carbon fiber composite material which is used for a collector ring, a collector ring short circuit device slider, a substrate of a semiconductor device, a winding for a rotor, a bearing, etc.

EXAMPLE 1

Fig. 1 illustrates a process for producing a

copper-carbon fiber composite material. As Cu powder, Cu fine powder having a particle diameter of 1 μm was used which was reduced in an atmosphere of hydrogen at 300 $^{\circ}\text{C}$ for approximately one hour. Methyl cellulose and pure water were added to this Cu powder, and they were mixed with agitation by a grinder to obtain Cu matrix slurry. A bundle of carbon fibers (2,000 fibers) was fully immersed in this slurry. The carbon fiber had an elliptical transverse cross section in which the length of a major axis was 9 μm , and the length of a minor axis was 4 μm . Further, in order to ensure that the slurry fully permeated through the bundle of fibers, the bundles of fibers were pressed by a roller several times. Then, 100,000 bundles of fibers impregnated with the slurry were aligned in the same direction, and superimposed one bundle on another. Thereafter, the bundles of fibers were dried in the atmosphere at 100 $^{\circ}\text{C}$ to obtain a provisional composite. Next, this provisional composite was heated in an atmosphere of hydrogen at 700 $^{\circ}\text{C}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$ to remove the binder, and concurrently, provisional sintering was performed. In this state, a desired Cu-C composite material was substantially formed. However, since the density ratio of the Cu matrix was small, the composite was pressed by a static pressure of 4 to 5 t/cm², and

sintered in an atmosphere of hydrogen at 1,000 °C for one hour. Lastly, the shape of the composite and the direction of the fibers were modified through a graphite dice at 950 °C to 1,000 °C. As a result, a Cu-20 vol% carbon fiber composite material shown in Fig. 2 was obtained. The tensile strength of this composite material was 40 Kg/mm².

EXAMPLE 2

A Cu-1% Cr alloy was formed into powder by an atomizer to obtain 325-mesh powder. Thereafter, in the same manner as in Example 1, slurry was prepared, and carbon fibers were impregnated with this slurry to obtain a provisional composition. This provisional composition was placed in an alumina mold, and a matrix composed of Cu-0.5% Cr powder was pressed and dissolved in a vacuum at 1,150 °C to 1,200 °C. As a result, fibers were impregnated with the Cu-0.5% Cr matrix to obtain a composite composed of the Cu-0.5% Cr matrix and the carbon fibers.

EXAMPLE 3

A Cu-20% Sn-0.5% Ti alloy was dissolved and thereafter formed into 325-mesh powder. In the same manner as in Example 1, this powder was made into slurry, and a composite of this matrix and carbon fibers was formed.

This Cu-carbon fiber composite was heated by high-frequency heating in a vacuum at 1,200 °C to 1,300 °C by means of an alumina dice via graphite, and simultaneously, the matrix was dissolved and the fibers were modified. As a result, a composite of the Cu-20% Sn-0.5% Ti matrix and the carbon fibers was obtained.

Wettability of copper to carbon is extremely low. However, according to the method for producing a Cu-carbon fiber composite material in accordance with the present invention, the Cu-C composite material was obtained without using other materials, and this composite had higher conductivity than a conventional Cu-C composite material. In addition, a desired Cu alloy-carbon fiber composite material was obtained.

The method for producing a Cu (or Cu alloy)-carbon fiber composite material has been described so far. However, according to this method, a composite of another matrix material and a composite of another fiber material can be produced. Therefore, the present invention encompasses producing these composites.



(2,000円)

許 願 37

昭和 49 年 7 月 3 日

特許長官 殿

発明の名称 銅一炭素繊維複合材の製造法

発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

氏名 荒川英夫
(1名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

名 株式会社 日立製作所

代表者 吉山博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

電話 東京 270-2111 (大代表)

(6189) 代理士 高橋明



43-075344

明細書

発明の名称 銅一炭素繊維複合材の製造法

特許請求の範囲

銅あるいは銅合金粉体と粘結剤とを混合、搅拌させてスラリ（泥状質）化させた後、予かじめ用意した炭素繊維に上記スラリを含浸させ、その後加圧焼結あるいは溶解、凝固させることを特徴とする銅一炭素繊維複合材の製造法。

発明の詳細を説明

本発明は集電環、集電環短絡装置スライダ、半導体装置の基板、回転機用巻線、軸受等に用いられる銅合金と炭素繊維との複合材の製造法に関する。

繊維強化複合材は繊維が均一に、マトリックス中に分布することが特に重要である。すぐれた繊維複合材を得るためにには製造法上次の3点について克服せねばならない。

- 1) 繊維の形状が数μの径の極細線であるため折れ易く、繊維を個々に扱うことが困難である。
- 2) 製造の熱履歴によつて繊維とマトリックスが

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑯ 特開昭 51-5213

⑯ 公開日 昭51. (1976) 1.16

⑯ 特願昭 49-75344

⑯ 出願日 昭49. (1974) 7.3

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6222 42

6616 42

6554 42

⑯ 日本分類

10 A61

10 A35

10 L15

⑯ Int.CI²

B22F 3/00

C22B 1/09

C22B 9/12

相互に反応し繊維が脆化したり、場合によつては消失したりする。

3) 繊維とマトリックスとのぬれ性が悪いか、場合によつては全然ぬれない場合には溶湯が繊維間に浸透しない。

CuマトリックスとC繊維との複合材の製造法はマトリックスを固体、液体あるいは気体のいずれの状態で扱うかによつて分類される。マトリックスを液体として扱う場合には溶湯としたマトリックスに繊維を^{ぶつ}づけする方法、固体として扱う場合には板あるいは箔状のマトリックスと繊維とを交互に積層してホットプレスする方法、気体として扱う場合には繊維にマトリックスを蒸着あるいはメッキ法により付着させた後ホットプレスする方法がある。

しかし、これらの方法はマトリックスと繊維とのぬれ性、マトリックスの加工性あるいは蒸着、メッキに高度な技術の必要性などの点で上記(1)～(3)の困難性を克服するのが難かしく、更に所定のマトリックスを容易に複合化し得ない。

繊維強化複合材料の製造法の一例として、Cuにぬれ易く、かつ、Cuと固溶せず反応物を形成しないW粉をC繊維に媒体させてCu溶浴を含浸させる方法がある。この方法はWを多量に用いるため導電率を低減させる。更にCu以外のマトリックスに対してはCuとWとのぬれ性程良好なぬれ性を示す媒体粉を見出すことは困難である。

本発明の目的は、銅あるいは銅合金と炭素繊維との繊維複合材の製造法において、ぬれ性を良好にするための他材料を用いることなく容易に複合化し得る銅一炭素繊維複合材の製造法を提供するにある。

上記目的は次のような製造法によつて達成される。CuあるいはCu合金を粉体とし、これに粘結剤を加えた後複合攪拌することによりスラリ（泥状質）とする。次に、Cu-C複合材の場合にはC繊維に上記スラリを含浸後プレスし、焼結することにより複合材を得るのである。また、Cuの添加元素としてと親和力の強いCr、Ti、Vなどを含むCu合金とCとの複合材の場

(3)

密度は理論値に一致する。

溶解する場合には、繊維束の間際にマトリックスが介在しているからその後の溶解によつて容易に含浸される。また、添加元素はC繊維との接触角を低減するが、添加元素の種類および含有量によつては必要以上にC繊維と反応するためC繊維を脆化させる。この場合には反応速度と含浸速度を調節すればよい。すなわち溶解温度および保持時間を調節すればよいが、既にC繊維間にマトリックスが介在しているので、含浸速度は無視することができるので、接触角を小とするための反応層生成の温度、時間のみ管理すればよい。

以上の如く、マトリックスとC繊維との接触角によつて溶解するか否が決定される。溶解する場合には繊維の分布を均一にするため、あるいはマトリックス中に残留する空洞を消失させるため、ダイスなどを通せばより完全な複合体を製造できる。

Cu合金において、添加元素の量によりCとマトリックスとの接触角は小さくなり、ある量以上

(5)

特開昭51-5213 (2)
合には添加元素がC繊維と反応しぬれ性のよい膜を形成するのでプレス、焼結のみならずC繊維にスラリ含浸後溶解、凝固により複合材を得ることができる。

本発明によれば界囲気に関係なく常温で含浸作業ができる、しかもC繊維を束状で取扱うことができるため作業性にすぐれる。

CuあるいはCu合金とCとの成分比はスラリを増減することによりコントロールすることができる。

成分比によつてはスラリの流动性が低下し繊維束に浸透し難くなる場合があるが、常温で作業を行なえるため加圧含浸などの強制的含浸法を用いれば含浸性に問題はない。

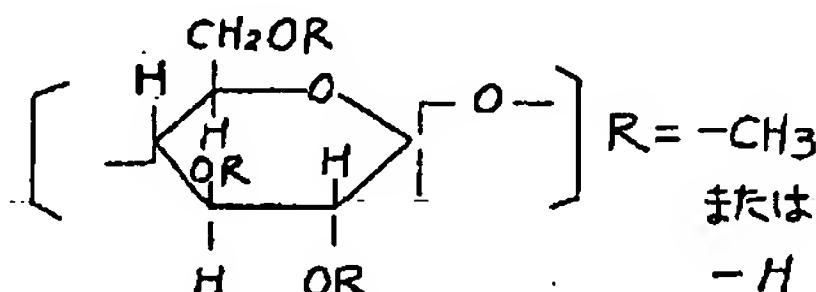
マトリックスをスラリとする場合、マトリックス粉体は極力細かい方が含浸不良を起さず好ましい。一般的にはC繊維の直径と同程度あるいはそれ以下、具体的には1μ以下が望ましい。

スラリを含浸させた状態では理論密度に比し密度が小さいので、プレスする。溶解する場合には

(4)

では接触角は一定となる。ぬれ性はC繊維表面に数分の1μ程度の厚さの炭化物を形成するため改善される。従つて、添加量は少量で十分であり、一般には数%以下で十分である。

粘結剤は製造工程中の焼結あるいは溶解により容易に蒸発するもので、かつ、付着性にすぐれることが必要である。粘結剤の溶質は付着性にすぐれ、水あるいは他の溶媒によく溶けることが望ましく、スラリの含浸が容易となる。例えば、メチルセルロース



または
-H

あるいはポリビニルピロリドンが適当である。

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1.

第1図は銅一炭素繊維複合材の製造工程を示す。Cu粉は300℃で約1時間、水素界囲気で還元

(6)

した粒径 1 μ の微粉末を用い、これにメチルセルロースと純水を加え、ライカイ機で混合攪拌し Cu-Matriks のスラリを作つた。これに長径 9 μ 、短径 4 μ の横断面が梢円形の長い C 繊維の束（本数 2000 本）をどぶづけし、更に繊維束の内部へのスラリ浸透を完全にするため、ロールで数回しごいた。ついで本スラリを含浸した繊維束を 10 万本、繊維の方向を揃え重ね合わせた後、100°C 大気中で乾燥、仮複合体とした。次に 700°C ~ 800°C、水素中で加熱し粘結剤を除去し同時に仮焼結を行なつた。この状態で、ほぼ目的の Cu-G 複合材が形成されたが、Cu-Matriks の密度比が小であるため 4 ~ 5 t/m² で静圧プレスを行ない、ついで水素中 1000°C、1 時間の焼結を行なつた。最後に 950 ~ 1000°C で黒鉛ダイスを通して複合材の形状ならびに繊維の方向を矯正した結果、第 2 図に示すごとき Cu-20 容積 % G 繊維複合材ができた。本複合材の引張強さは 40 kg/mm² であつた。

実施例 2.

（7）

本発明による鋼-炭素繊維複合材の製造法により相互にねれ性の極めて悪い Cu と C との複合材を他材料を介在させることなく得ることができたので、従来の Cu-C 複合材より導電率の高い複合材を得ることが可能となつた。また、所定の Cu 合金-C 繊維複合材を得ることができた。

以上、Cu あるいは Cu 合金-C 繊維複合材の製造法について説明したが、本工程により他のマトリックス材あるいは繊維材の複合材の製造も可能なので、これらも本発明の範囲に含まれるところである。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の製造法を説明するための図、第 2 図は本発明の一実施例により製造された Cu-C 繊維複合材の断面組織図を示す。

代理人 弁理士 高橋明夫

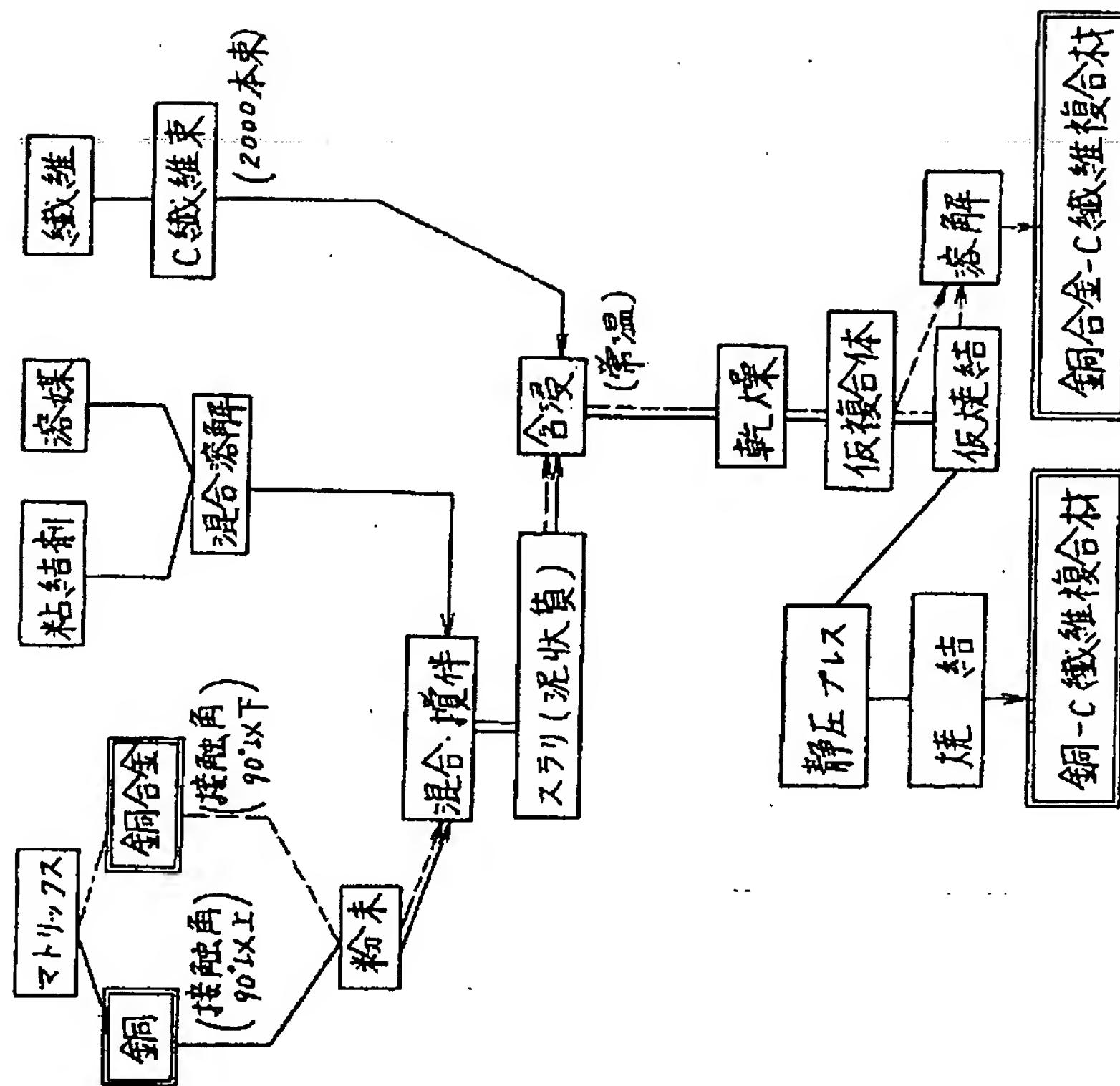
特開昭51-5213 (3)
Cu-1%Cr 合金をアトマイザーにより粉末とし、これより 325 メッシュの粉末を採取した後、実施例 1 と同様な方法でスラリを作り、C 繊維を本スラリを含浸させ仮複合体とした。これをアルミナ製の鋳型に設置し、ついで真空中、1150°C ~ 1200°C で Cu-0.5%Cr 粉からなるマトリックスを加圧しつつ溶解した。その結果、繊維間に Cu-0.5%Cr マトリックスを含浸でき、Cu-0.5%Cr マトリックス-C 繊維からなる複合材ができた。

実施例 3.

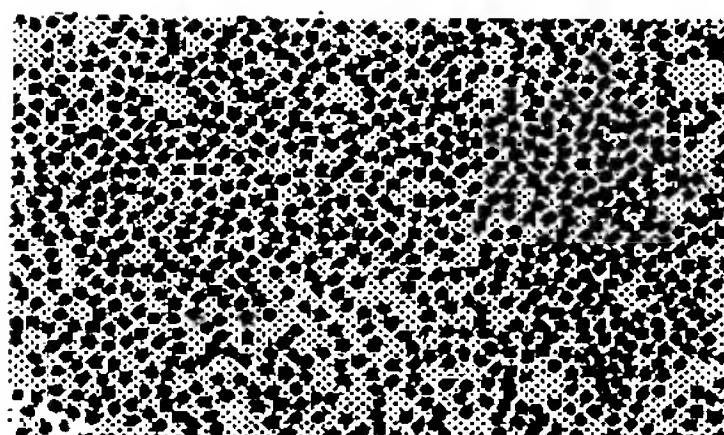
Cu-20%Sn-0.5%Ti 合金を溶解し、ついで 325 メッシュの粉末とした。これを実施例 1 と同様な方法でスラリとし本マトリックスと C 繊維との複合体とした。これを真空中、1200 ~ 1300°C の温度でアルミナ製ダイスにより Cu-C 繊維複合材を黒鉛を介して高周波加熱しつつマトリックスの溶解および繊維を矯正し、最後に Cu-20%Sn-0.5%Ti マトリックス-C 繊維からなる複合材ができた。

（8）

第1図



第2図



添附書類の目録

(1) 附 細 著	1通
(2) 附 図	1通
(3) 附 床 状	1通
(4) 特 許 願 附 本	1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

氏名

国谷馨一

X150

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和49年特許願第75344号(特開昭
51-5213号 昭和51年1月16日
発行公開特許公報51-53号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	識別 記号	府内整理番号
C22C 11/09		7109 4K
C04B 41/04		6625 4G
11 C22C 9/00		6411 4K

手続補正書(自発)

昭和55年3月24日

特許庁長官川原能雄殿

事件の表示

昭和49年特許願第75344号

発明の名称 銅一炭素繊維複合材の製造法

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

会社 (510) 株式会社 日立製作所

代表者 吉山博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 東京435-4221(大代表)

氏名 (6189) 弁理士 高橋明夫

補正の対象 明細書

補正の内容 別紙のとおり

特許庁
55.3.24
出願第75344号

訂正明細書

発明の名称 銅一炭素繊維複合材の製造法

特許請求の範囲

1. 銅あるいは銅合金の粉末を粘結剤と混合してスラリとし、前記スラリを炭素繊維束に含浸させることを特徴とする銅一炭素繊維複合材の製造法。

発明の詳細を説明

本発明は、銅一炭素繊維複合材の製造法に係り、特に集電環、集電環短絡装置のスライダ、半導体装置の基板、回転機用巻線、軸受等に用いるのに好適な銅一炭素繊維複合材の製造法に関する。

繊維強化複合材は、繊維がマトリックス中に均一に分布することが特に重要である。すぐれた繊維複合材を得るためにには製造法上の3点を克服せねばならない。

- (1) 繊維は通常、数μmの径の極細線であるため折れ易く、繊維を個々に扱うことが困難である。
- (2) 製造中の熱曝露によつて繊維とマトリックスとが相互に反応し、繊維が脆化したり、場合に

よつては消失したりする。

(3) 繊維とマトリックスとがぬれないと或はぬれ性が悪い場合には、溶湯が繊維間に浸透しない。

CロマトリックスとC繊維からなる複合材の製造法は、マトリックスを固体、液体あるいは気体のいずれの状態で扱うかによつて異なる。マトリックスを液体として扱う場合には、溶湯としたマトリックスに繊維束をとぶづけする方法がある。固体として扱う場合には、板あるいは箔状のマトリックスと繊維とを交互に積層してホットプレスする方法がある。また気体として扱う場合には、繊維にマトリックスを蒸着あるいはめつき法により付着させた後ホットプレスする方法がある。

しかし、従来のこれらの方法は前記(1)～(3)の困難性を十分に克服するには至つてない。しかも固体のマトリックスを用いる方法においては(1)～(3)に加えてマトリックスの加工性にも問題があり、マトリックスを蒸着或はめつきする方法においては蒸着或はメッキ技術に高度性が要求されるという問題点がある。

(1)

(2)

(29)

繊維強化複合材料の製造法の一例として、Cuにめれ易く、Cuと固溶せず、かつ反応物を形成しないW粉をC繊維に媒体させ、その上でCu溶湯を含浸させる方法がある。しかし、この方法はWを多量に用いるので導電率を低下させる。

本発明の目的は、銅あるいは銅合金と炭素繊維とからなる複合材の製造法において、めれ性を良好にするための媒体を用いなくても容易に複合化することができる製造法を提供するにある。

本発明は、Cu又はCu合金の粉末を粘結剤と混合してスラリ（泥状質）とし、このスラリをC繊維束に含浸させるものである。含浸後はそのまま凝固させるか又はプレスしたり、焼結したりすることにより所定の形状に固化する。マトリックスとなるCu合金中に添加元素として炭素との親和力の強いCr, Ti, Vなどが含まれる場合には、添加元素がC繊維と反応しめれ性のよい膜を形成するのでプレス、焼結のみならずC繊維にスラリを含浸後溶解、凝固により複合材を得ることができる。

(3)

繊維とマトリックスとのめれ性を改善し含浸を容易にするが、添加元素の種類および含有量によつては必要以上にC繊維と反応するためC繊維を脆化させる。この場合には反応速度と含浸速度を調節すればよい。すなわち溶解温度および保持時間を調節すればよいが、既にC繊維間にマトリックスが介在しているので、含浸速度は無視することができ、従つて接触角を小とするための反応層生成の温度、時間のみを管理すればよい。

以上の如く、マトリックスとC繊維との接触角によつて溶解するか否かが決定される。溶解する場合には繊維の分布を均一にするため、あるいはマトリックス中に残留する空洞を消失させるため、ダイス或はロールなどを通せばより完全な複合体を製造できる。

一般にCu合金においては、添加元素の量によりCとマトリックスとの接触角は小さくなり、ある量以上では接触角は一定となる。めれ性は炭素繊維表面に数分の1μm程度或は以下の厚さの炭化物が形成されることによつて改善される。従つ

(5)

本発明によれば雰囲気に関係なく常温で含浸作業ができる、しかもC繊維を束状で取扱うことができるため作業性にすぐれる。

CuあるいはCu合金とCとの成分比はスラリを増減することによりコントロールすることができる。

成分比によつてはスラリの流動性が低下し繊維束に浸透し難くなる場合があるが、常温で作業を行なえるため加圧含浸などの強制的含浸法を用いれば含浸性に問題はない。

マトリックスをスラリとする場合、マトリックス粉末は極力細かい方が含浸不良を起さず好ましい。一般的にはC繊維の直径と同程度あるいはそれ以下、具体的には1μm以下が望ましい。

スラリを含浸させた状態では理論密度に比し密度が小さいのでプレスする。溶解する場合には高密度となり理論直に近づく。

溶解する場合には、繊維束の間隙にマトリックスが介在しているからその後の溶解によつて容易に含浸される。また、Cu合金中の添加元素はC

(4)

て、添加量は少量で十分であり、Cと親和力の強い元素の量は一般に数%以下で十分である。

粘結剤としては、製造工程中の焼結あるいは溶解により容易に蒸発することおよび付着性にすぐれることが必要である。粘結剤の溶質は付着性にすぐれ、水あるいは他の溶媒によく溶けることが望ましく、スラリの含浸が容易となる。例えば、メチルセルローズあるいはポリビニルビロリドンが適当である。

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1.

第1図は銅一炭素繊維複合材の製造工程を示す。Cu粉は300°Cで約1時間、水素雰囲気で還元した粒径1μmの微粉末を用い、これにメチルセルローズと純水を加え、らいかい機で混合搅拌しCuマトリックスのスラリを作つた。これに横断面が橢円形(長径9μm、短径4μm)をしたC繊維の束(本数2000本)をどぶづけし、更に繊維束の内部へのスラリ浸透を完全にするため、ロールで数回しどいた。ついで本スラリを含浸した

(6)

繊維束 10 万本を繊維の方向を揃えて重ね合わせた後、大気中で 100 °C に加熱して乾燥し仮複合体とした。この状態では粉末同志成は粉末と繊維は結合していないので、次に水素中で 700 ~ 800 °C に加熱し粘結剤を除去し同時に仮焼結を行なつた。この状態で、ほぼ目的の Cu-C 複合材が形成されたが、Cu マトリックスの密度比が小であるため $4 \sim 5 \text{ g/cm}^3$ で静圧プレスを行ない、ついで水素中 1000 °C、1 時間の焼結を行なつた。最後に 950 ~ 1000 °C で黒鉛ダイスを通して複合材の形状ならびに繊維の方向を矯正した結果、第 2 図に示すとき Cu-20 容積% C 繊維複合材ができた。本複合材の引張強さは 40 kg/mm^2 であつた。

実施例 2.

Cu-0.5 重量% Cr 合金をアトマイザーにより粉末とし、これより 325 メッシュの粉末を採取した後、実施例 1. と同様な方法でスラリを作り、C 繊維に本スラリを含浸させ仮複合体とした。これをアルミナ製の鋳型に設置し、ついで真空中、

(7)

1150 °C ~ 1200 °C で前記 Cu-0.5% Cr 合金粉からなるマトリックスを加圧しつつ溶解した。その結果、繊維間に Cu-0.5 重量% Cr 合金マトリックスを含浸でき、Cu-0.5 重量% Cr 合金マトリックス-C 繊維からなる複合材ができた。

実施例 3.

Cu-20 重量% Sn-0.5 重量% Ti 合金を溶解し、ついで 325 メッシュの粉末とした。これを実施例 1. と同様な方法でスラリとし本マトリックスと C 繊維との複合体とした。これを真空中、1200 ~ 1300 °C の温度に高周波加熱し、アルミナ製ダイスにより Cu-C 繊維複合材を矯正し、最後に Cu-20 重量% Sn-0.5 重量% Ti マトリックス-C 繊維からなる複合材ができた。

本発明の製造法により相互にぬれ性の極めて悪い Cu と C との複合材を他材料を介在させることなく得ることができるようになつた。

このため、従来の Cu-C 複合材より導電率の高い複合材を得ることが可能となつた。

図面の簡単な説明

(8)

第 1 図は本発明の製造法を説明するための図、
第 2 図は本発明の一実施例により製造された Cu
- C 繊維複合材の断面組織図を示す。

代理人 弁理士 高橋明夫

(9)

(3)
(4)